

(21) Application Number: Sho 46-16650
(11) Publication Number: Sho 47-25653
(43) Date of Publication: October 21, 1972
(5 pages)

Request for Examination: No

(19) Japanese Patent Office

(13) Official Gazette

(52) JP Classification: 59 G4
59 G403
59 E101.24
59 D112
62 A222
59 G0

Date of Filing: March 22, 1971

Title of the Invention: Thin Film Circuit Element

Inventor: Shigehiko SATO
[Translation of Address Omitted]

Applicant: NEC Corp.
[Translation of Address Omitted]

Representative: Patent Attorney Susumu UCHIHARA

[Page 257 col.1 lines 3 - 9]

Claims

A thin film circuit element comprising an organic thin film substrate, a first metal layer that is made to adhere to the substrate and has good adhesion to the substrate and substantially equal coefficient of linear expansion thereto, and a second metal layer that is made to adhere to at least a part of the first metal layer directly or via an oxide layer formed of an oxide of metal of the first metal layer and is capable of anodization.

* * * * *

(止)

②特願昭 46-16650 ①特開昭 47-25653

④公開昭47.(1972) 10.21 (全 5 頁)

審査請求 無

① 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報



特 許 願 (ヌ)

46. 3. 22
昭和 年 月 日

発 明 の 名 称

薄膜回路素子



発 明 者

東京都港区芝五丁目 7 番 15 号

日本電気株式会社内

サトウハチロー

特 許 出 願 人

東京都港区芝五丁目 7 番 15 号

(第 423 号) 日本電気株式会社

代表者 社長 小林 宏 治

代 理 人

〒108 東京都港区芝五丁目 7 番 15 号

日本電気株式会社内

(第 6591 号) 弁 理 士 内 原

電話 東京 (452) 1111 番 (大代表)

方 式 審 査

46 616650

明 細 書

発 明 の 名 称 薄膜回路素子

特 許 請 求 の 範 囲

有機物薄膜基板と、該基板上に被着され該基板とは密着性が良くかつ線形膨率のほぼ等しい第 1 の金属層と、該第 1 の金属層上の少なくとも一部に直接もしくは該第 1 の金属層の金属の酸化物からなる酸化物層を介して被着された陽極化成の可能な第 2 の金属層とを含む薄膜回路素子。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は柔軟性を有する有機物薄膜基板上に形成する薄膜回路素子に関するものである。

最近、タンタル、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ニオブ等の陽極化成可能な金属を薄膜集積回路や混成集積回路の受動素子として用いる研究が盛んに行なわれている。これらの金属は陽極化成による酸化物を利用して抵抗、コンデンサ等

庁内整理番号

②日本分類

5334 57
5334 57
6466 57
7250 57
7250 57
5334 57

59 G4
59 G403
59 E101.24
59 D112
62 A222
59 G0

の電子回路素子を同一金属で形成できる利点を持っている。

これらの陽極化成可能な金属は通常、真空中での蒸着法、アルゴン等の不活性ガス中でのスパッタ法、あるいは酸素、窒素等の活性ガスを導入した真空中中で蒸着又はスパッタし、活性ガスと金属とを反応させ、反応生成物を基板上に付着させるいわゆる活性蒸着法、活性スパッタリング法等でガラス、セラミック等の基板上に薄膜状に付着されている。

また最近ポリイミド系の柔軟性を有する耐熱性有機物薄膜基板が発見され、例えば「ソリッドステイト テクノロジー (Solid State Technology)」1969 年 11 月号の第 31~39 頁に於けるジェイ、アール、キャンニザロ (J.R.Cannizzaro) の論文「電子回路に於けるポリイミド材料の応用 (Application of Polyimide Materials In Electronic Circuitry)」に記載されているように該有機物薄膜基板がエポキシ/ガラス系の樹脂の重量であること、エポキシ/ガラス系が

150~175℃の温度で溶融劣化するのに反し、純粋なポリイミド・アミド系は400℃程度付近でも安定であること等の特徴を有している。これらの利点のためにポリイミド・アミド系基板上に金属薄膜を形成する研究が行なわれている。

しかしながら、タンタル・ハフニウム・ニオブ等の陽極化成可能な金属を金属薄膜抵抗器または薄膜コンデンサを形成する目的で、蒸着法又はスパッタ法により該有機物薄膜基板上に付着させた場合、該金属層と該基板との密着性が十分でなく、真空中に該金属層を放置しただけで該金属層が該基板から剥離する。この原因としては有機物薄膜とタンタル・ハフニウム等の陽極化成可能な金属との間の剥離率の相違によるものと思われる。すなわちポリイミド系有機物薄膜は 10^{-4} ~ $10^{-5}/\text{O}$ の大きな酸素吸収率を有しているのに反し、タンタル・ハフニウム等の金属は通常約 $10^{-8}/\text{O}$ 程度の酸素吸収率を有している。したがって、比較的高温に加熱された有機物基板上にスパッタリング法や蒸着法等により被着せしめられたタン

- 8 -

な耐熱性有機物薄膜を基板とし、該基板と極めて良好な密着性を有する薄膜回路素子を得ることにある。

すなわち、本発明はポリイミド系薄膜等の柔軟なかつ軽量の耐熱性有機物薄膜を基板とし、該基板上に該基板と密着性がよくかつ酸素吸収率の低いアルミニウム、ニクロムまたはタタン等の第一の金属層を被着し、該第一の金属層上の少なくとも一部に直接もしくは該第一の金属層の金属の酸化物からなる酸化物質を介してタンタル、ニオブ、ハフニウム等の陽極化成可能な第二の金属層を被着し、この第二の金属層を薄膜抵抗器や薄膜コンデンサとして形成した薄膜回路素子である。

すなわち本発明によれば、有機物薄膜基板上に酸化物生成自由エネルギーの比較的大きなタタン、ニクロム、アルミニウム等の金属、特にアルミニウムまたはクロムまたはそれらの合金を第一の金属層として付着せしめることにより、該有機物基板表面の酸素イオンまたは該基板表面に吸着した酸素層または該基板上的カルボニル基の酸素と

- 5 -

特開昭47-25653 (2)

タル、ハフニウム等の金属は、装置外に取り出して室温になった時大きく縮むために、該基板表面方向に圧力を受ける。このため該金属層に亀裂を生じ、該金属層を室温の大気中に放熱しただけで有機物薄膜基板から該金属層が剥離するのである。特に該金属層をスパッタリング法で該基板上に付着せしめた場合、該基板を加熱しなくとも該基板は高温になる。

したがって、従来、該基板上に金属層を付着させる場合、接着剤を使用したり、有機物等を金属層上に塗布することにより該金属層と該基板との密着性の向上を計っていた。しかしながら、かかる従来の方法で付着させた金属層は極めて膜厚が厚く金属薄膜抵抗器等に使用される1000Å程度の均一な膜厚を得ることが困難である事、該基板と該金属層の接層に用いる接着剤が該金属層の電気的その他の性質に影響を与える等の理由で電気的その他の特性の良好なかつ高信頼性の薄膜回路素子を得ることが困難であった。

したがって本発明の目的は柔軟性を有し、軽量

- 4 -

第一の金属層が化学的結合等を作り、該基板と第一の金属層との間に酸化物等の遷移領域が形成され、第一の金属層が該基板に密着性良く付着するものである。かかる現象は比較的低温に保たれた基板上に第一の金属層を付着した時著しい。
(「ヴァクチュウム・オブ・バキューム・アンド・テクノロジー」(The Journal of Vacuum Science and Technology) 1969年第6巻第1号の第148~152頁)

ところで、清浄な基板表面を得るために、該基板は通常蒸着またはスパッタリング直前に真空中で高温に加熱することが望ましく、特にこの事は金属薄膜抵抗器や薄膜コンデンサを製造する際に重要となる。したがって、単に温度の影響を避けるための目的で、低温度の該基板上に金属層を付着させてこれを直接薄膜回路受動素子用の金属層とすることは好ましくない。それゆえ、該基板上に付着せしめられた第一の金属層はタンタルやハフニウム等の陽極化成可能な第二の金属層を該基板に密着させるための中間層とすることが

- 6 -

望ましい。

しかる後、更に、該基板と第一の金属層との密着力を増すために、所望により、比較的低温で該基板を熱処理する。この際、第一の金属層の表面が酸化物層で被われ、第一の金属層と第二の金属層の間に電気的絶縁層が形成される。この後、タンタル、ハフニウム等の第二の金属層を第一の金属層上にスパッタリング等で付着せしめた場合両金属層間の密着が優れているということは、これら両金属層間に金属-金属結合が形成されるか又は酸化物の遷移領域が形成されるためである。

また、第二の金属層を付着させる際、該基板が比較的高温になるにもかかわらず、該基板と第一の金属層との密着が劣下しない理由は明らかでないが、酸化物基板と酸化性金属層の場合に良く知られているように、時間的経過による密着力の強化等の原因が考えられる。

次に本発明による薄膜回路素子を図面を参照してより詳細に説明する。

第1図は従来の薄膜回路素子である。カブトン

- 7 -

リイミド系のカブトン（登録商標）からなる薄膜基板1上に約1ミクロンの膜厚のアルミニウム層4'を、基板を比較的低温に保って蒸着し、次いで該アルミニウム層4'を約50Vの電圧で陽極化成し酸化アルミニウム層14を形成する。その後写真蝕刻法によりアルミニウム層4および酸化アルミニウム層14を所定の形状に蝕刻する。この上に活性スパッタリングにより約270 Ω -cmの比抵抗を有する酸化タンタル5を全面に約800Åの膜厚に被着し、綿布等で軽く摩擦して、基板1上の酸化タンタルを除去する。さらにニクロム薄膜6を約800Å、全薄膜7を適当な厚さに真空蒸着して電極を形成する。

この際、アルミニウム層4'および酸化アルミニウム層14は薄膜基板1上全面に被着したまま、写真蝕刻せずに残しておいてもなんら支障ないのであるので写真蝕刻工程を酸化タンタル5または金薄膜7を付着後行なっても良い。

第4図は本発明の第三の実施例を示す薄膜コンデンサを示したものである。ポリイミド系の薄膜

- 8 -

特開昭47-25653 (3)

(E. I. Dupont de Nemours Corp. の登録商標)

等のポリイミド系の柔軟性を有する耐熱性基板1にポリエステル系の接着剤2を塗布し、酸化タンタル箔8を貼り付け途中で熱処理し、その後写真蝕刻法等により所望の形状に蝕刻し、例えば薄膜抵抗器を製造したものである。この図第1図にはニクロム、金等の導電性金属の電極は図示されていない。

第2図は本発明の第一の実施例による薄膜回路素子、特に薄膜抵抗器を示したものである。

200℃以下の温度に保たれたポリイミド系の薄膜基板1上にニクロムからなる第一の金属層4を高着法により付着せしめ、しかる後活性スパッタリング法で酸化タンタル薄膜5を付着せしめ、更に該酸化タンタル5上にニクロム6、金7を付着せしめ写真蝕刻法により所定の形状に金7、ニクロム6、第二の金属層5および第一の金属層4を蝕刻し、薄膜抵抗器としたものである。

第8図は本発明の第二の実施例による薄膜回路素子、特に薄膜抵抗器を示したものである。ポ

- 8 -

基板1上にタンタル4'を低温で蒸着し、スパッタリングによりタンタル8を付着し、その一部を陽極化成して酸化物層9を形成し、しかる後ニクロム層6、金層7を被着して、写真蝕刻法により所定形状に蝕刻したものである。

第一の金属層4としてはニクロム、クロム、タタン、アルミニウム又はそれらの物質を主とする合金等のように酸化物生成自由エネルギーが負に比較的大きな金属層が良好であった。また第一の金属層4、4'および4''の厚さは特に規定されるものではないが、ニクロムやタタンを用いてその上に直接タンタル、ハフニウム等の金属層5を付着せしめ、抵抗器を形成する場合は数10Å乃至100Å程度が好ましい。またアルミニウムやタタンを用いて100Å乃至数μの厚さに付着せしめた場合は、第一の金属層4、4'および4''の表面は陽極酸化した方がよい。

さらに基板1と第一の金属層4、4'、4''との密着を改善するために、所望により熱処理を行なっても良く、この熱処理の温度も特に規定されるも

- 10 -

のではないが、基板1の性質と第一の金属層4、4'、4"の性質および第一の金属層4、4'、4"を基板1に付着せしめてからの経過時間等により最適温度が定まる。例えば基板1がカプトンで第一の金属層4、4'、4"がアルミニウム又はニクロムの場合、500°Cの熱処理温度が良い。

また第一の金属層4、4'、4"を基板1上に付着させる場合の基板加熱温度の上限も特に限定されるものではなく、これらの物質の性質等により定め

ます。以上本願発明について説明したが、本発明は上記の実施例に限定されるものではなく、基板1としてポリクロロトリフロエチレン薄膜等のフッ素樹脂等であってもよいものであり、この発明についての特許の特許権は上記の特許請求の範囲に記すすべての薄膜回路素子に及ぶ。

図面の簡単な説明

第1図は従来の薄膜抵抗器の断面図である。

第2図は本発明の第1の実施例を示す薄膜抵抗

器の断面図である。

第3図は本発明の第2の実施例を示す薄膜抵抗器の断面図である。

第4図は本発明の第3の実施例を示す薄膜コンデンサの断面図である。

5

5

10

10

15

- 1…有機物薄膜基板 2…接着剤
3…酸化タンタル層 4、4'、4"…第一の金属層
5…第一の金属層の酸化物層 6…第二の金属層
7…ニクロム層 8…金層
9…第二の金属層の酸化物層

代理人 弁理士 内原

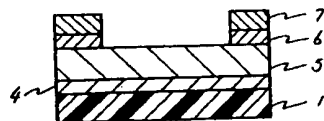
特許
第1111
号

-11-

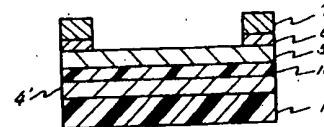
-12-



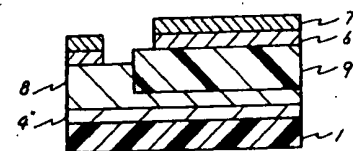
第1図



第2図



第3図



第4図

添附書類の目録

明	細	書	1通
図	面		1通
委	任	状	1通
願	書	副	本
			1通

特開昭47-25653 (5)

手続補正書(自発)

47. 4. 13
昭和 年 月 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 事件の表示 昭和46年特許願第 16650 号

2. 発明の名称 有機電界効果管

3. 補正をする者

事件との関係

出願人

東京都港区芝五丁目7番15号
(第423号) 日本電気株式会社

代表者 社長 小林 宏 治

4. 代理人

東京都港区芝五丁目7番15号
日本電気株式会社内
(第6591号) 弁護士 内 原 晋
電話 東京 (452) 1111 番 (大代表)

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

a. 補正の内容 (特願昭46-16650)

1. 明細書の第8頁3行目の「置化」を削除する。
2. 同第9頁6行目に「アルミニウム層4」とあるを「アルミニウム層5」と訂正する。
3. 同第9頁12行目に「金層7」とあるを「金層8」と訂正する。

代理人 弁護士 内 原 晋